

УДК 542.943.7

DOI: 10.15587/2706-5448.2020.214432

ЗНЕШКОДЖЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ КАТАЛІЗАТОРАМИ НА ОСНОВІ МАГНЕТИТУ

Іваненко О. І., Радовенчик В. М., Радовенчик Я. В.

Об'єктом дослідження є процеси отримання частинок магнетиту методом хімічної конденсації з метою наступного використання в процесах конверсії монооксиду вуглецю, що утворюється при спалюванні вуглецевмісних матеріалів в умовах недостатньої кількості кисню чи повітря. Одним з найбільш проблемних місць знешкодження CO є значні об'єми газових викидів та складність процесу його перетворення. Тому серед існуючих сьогодні способів – термічний, адсорбційний, абсорбційний, каталітичний – найчастіше застосовують останній, як найбільш прийнятний для таких умов. Суттєво гальмує впровадження каталітичних методів необхідність використання в каталізаторах благородних металів, що робить їх застосування в промислових масштабах надто затратним. Розробка дешевих та ефективних каталізаторів конверсії CO є сьогодні пріоритетним напрямком досліджень в цій галузі.

В ході досліджень використовувалися каталізатори на основі частинок магнетиту Fe_3O_4 , отриманого методом хімічної конденсації. Для регулювання властивостей часток використовували метод нарощування, процес заморожування-розморозування та зміну співвідношення компонентів в початкових розчинах. Можливість регулювання властивостей синтезованих частинок в широкому діапазоні робить магнетит досить перспективним для використання в якості каталізатора.

Отримано дешевий, ефективний каталізатор знешкодження монооксиду вуглецю. Особливістю даного матеріалу є значні його запаси в земній корі та можливість отримання з відходів виробництва. Використання в якості сировини відпрацьованих залізомістких електролітів та травильних розчинів дозволить одночасно вирішувати складну екологічну проблему їх знешкодження. Можливість простого регулювання вмісту іонів заліза різної валентності дозволяє отримувати каталізатор з наперед заданою ефективністю. Інертність та стійкість магнетиту в довіллі не створює проблем з його утилізацією після використання.

Завдяки цьому забезпечується отримання дешевого, доступного та ефективного каталізатора для конверсії CO в CO_2 з відходів виробництва або природного матеріалу.

Ключові слова: димові гази, монооксид вуглецю, залізомісткі розчини, метод нарощування, хімічна конденсація, каталітичний метод.

1. Вступ

Сучасний стан атмосфери формується, в тому числі, і антропогенною діяльністю людини. При цьому в довіллі викидається велика кількість

забруднювачів, здатних негативно впливати на умови існування людини та живих організмів. Окремі забруднювачі відрізняються підвищеною токсичністю та навіть при незначних концентраціях загрожують досить негативними наслідками. До таких забруднювачів відноситься і монооксид вуглецю (CO), 350–600 млн. т котрого щорічно викидається в атмосферу в результаті антропогенної діяльності людини [1]. З цієї величезної цифри 56–62 % припадає на викиди автотранспорту, в яких вміст монооксиду вуглецю може складати до 12 %. І якщо для нейтралізації та знешкодження монооксиду вуглецю, що викидається автомобільним транспортом, розробляються спеціальні пристрої у вигляді каталізаторів, опалювачів та ін. [2], то в промисловості це питання не знаходить необхідної уваги. Незважаючи на високу токсичність та значні об'єми CO, навіть сьогодні ефективні методи знешкодження монооксиду вуглецю у відхідних газах промислових підприємств розробляються досить повільно, а прогресивні технології впроваджуються лише на одиницях. В результаті в світі завдяки діяльності промислової галузі склалася досить загрозлива ситуація щодо забруднення атмосфери монооксидом вуглецю. Наприклад, в Україні в 2018 р. в атмосферу було викинуто 1,7611 млн. т CO, що складає 45,81 % всіх викидів, за виключенням вуглекислого газу [3]. При цьому враховані викиди як стаціонарних джерел, так і викиди автомобільного транспорту. Найбільш гостро проблема монооксиду вуглецю стоїть в багатьох промислово розвинутих регіонах, особливо Півдня та Сходу України. Наприклад, лише у Запорізькій області 60–70 % викидів забруднюючих шкідливих речовин формують підприємства металургійної промисловості [4]. В випадку впливу окремого підприємства, то при чинних ГДК на викиди CO на рівні 250 мг/м^3 у викидах ПрАТ «Український графіт» (м. Запоріжжя, Україна) присутній монооксид вуглецю в кількості $998,3\text{--}1750 \text{ мг/м}^3$ [4]. Проблема знешкодження монооксиду вуглецю на рівні промислових підприємств ускладнюється тим, що найбільш ефективні із відомих сьогодні методів нейтралізації CO є каталітичні методи [2]. І якщо для автомобільного транспорту при невеликих об'ємах викидів ця проблема успішно вирішується, то для промислових підприємств використання аналогічного обладнання із значною витратою благородних металів та низькою продуктивністю потребує подальших детальних досліджень.

На сьогодні розроблено досить багато різноманітних методів знешкодження монооксиду вуглецю в газових викидах. Найбільшого поширення набули абсорбційні, термічні, адсорбційні та каталітичні методи. Абсорбційні методи вирізняються громіздкістю обладнання, тому в промислових масштабах практично не використовуються. Значна вартість сорбентів та необхідність їх регенерації значно гальмує впровадження адсорбційних методів. Термічні методи ефективні при концентраціях монооксиду вуглецю у відхідних газах більше 3 %. Тому сьогодні головна увага дослідників та виробників прикута до каталітичних методів. Каталітичний метод за рахунок зниження температури процесу до $200\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ в 2–2,5 рази дешевше термічного допалювання через відповідне скорочення витрати енергії на підігрів газів та забезпечує більш повне видалення домішок до 97–99,9 %. Серед інших методів цю групу відрізняє висока ефективність процесу

знешкодження, низькі робочі температури, висока швидкість каталітичного процесу, простота технологічного процесу [5].

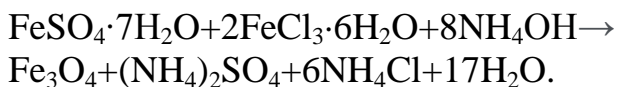
Суть процесу каталітичного знешкодження монооксиду вуглецю полягає в пропусканні відхідних газів через ємність, заповнену гранулами чи обладнану сотами, поверхня котрих вкрита благородними металами [6]. Найбільшу ефективність в даному випадку забезпечує покриття із платини. В окремих випадках вона може сягати 96–98 %. Разом з тим, такий каталізатор відрізняється і самою високою ціною, і для промисловості його застосування потребує значних затрат. Сучасний перелік каталізаторів для нейтралізації монооксиду вуглецю надзвичайно широкий – від благородних та перехідних металів і їх оксидів до природних мінералів та відходів різноманітних технологічних процесів. Дешевшими в порівнянні із платиновими є каталізатори із нікель-алюмінієвих інтерметалідів, однак і вони потребують значних затрат при отриманні сплавів вказаних металів [7, 8]. Тому останнім часом увага деяких дослідників зосереджена на використанні при виробництві каталізаторів знешкодження монооксиду вуглецю шламу, що утворюється в результаті очищення стічних вод феритним методом [9, 10]. Саме використання такого шламу дозволяє вирішувати як проблему його утилізації, так і проблеми забезпечення дешевою сировиною виробництво каталізаторів. Якщо врахувати, що ефективність досліджених каталізаторів цього типу досить висока, то вони стають найбільш перспективними для подальшого впровадження. В той же час дослідження в цьому напрямку не можна вважати достатніми. Так, використання мідь-феритного каталізатора показало, що при 140 °C каталізатор забезпечує повну трансформацію CO в CO₂ навіть при концентрації кисню біля 1 % [10]. Більш детальні дослідження в цій групі каталізаторів на сьогодні відсутні. В той же час, ці каталізатори відрізняються тривалим терміном роботи, низькою чутливістю до дії каталітичних отрут, мають магнітні властивості та з допомогою магнітного поля можуть видалятися з технологічного потоку для регенерації та повторного використання [11]. Важливим аспектом є також той факт, що ферити відносяться до нетоксичних речовин і можуть легко утилізуватися в якості легуючих добавок в металургії.

Незважаючи на детальне вивчення каталітичних процесів для більшості типів каталізаторів, магнетит та ферити на його основі залишаються поки що поза увагою більшості дослідників в цій галузі. Не досліджено не лише ефективність каталізаторів при трансформації CO в CO₂, а й оптимальні методи їх синтезу, можливості повторного використання та інтенсивність отруєння в процесі обробки газових викидів. Практично відсутні дані про інтенсивність трансформації монооксиду вуглецю, прийнятні робочі температури, допустимі параметри технологічного процесу. Це перешкоджає використанню простих та ефективних каталізаторів на промислових об'єктах різного призначення. Тому актуальним є розробка дешевих та доступних каталізаторів, що можуть бути отримані в промислових масштабах простими методами та безпечно утилізуватися після використання. Таким чином, *об'єктом дослідження* обрано процеси отримання частинок магнетиту методом хімічної конденсації з метою наступного використання в процесах конверсії монооксиду вуглецю, що

утворюється при спалюванні вуглецевмісних матеріалів в умовах недостатньої кількості кисню чи повітря. Метою роботи є вивчення можливості використання магнетиту та феритів на його основі в процесах трансформації CO в CO₂ в різних умовах та при різних його характеристиках.

2. Методика проведення дослідження

Отримання магнетиту проводили методом хімічної конденсації. Для синтезу часток магнетиту 2,78 г FeSO₄·7H₂O та 5,06 г FeCl₃·6H₂O розчиняли в дистильованій воді та при температурі 30–35 °С обробляли отриману суміш розчином аміаку до встановлення значення рН=9,5–10. В результаті такої обробки в розчині формувалися частки магнетиту у відповідності з реакцією:



Отриману суспензію часток магнетиту для «дозрівання» залишали у маточному розчині на 30 хв, після чого тверду фазу відділяли декантацією, промивали дистильованою водою до нейтральної реакції та висушували при кімнатній температурі з доступом атмосферного повітря. Гранулометричний склад твердої фази визначали фотоелектричним методом (рис. 1).

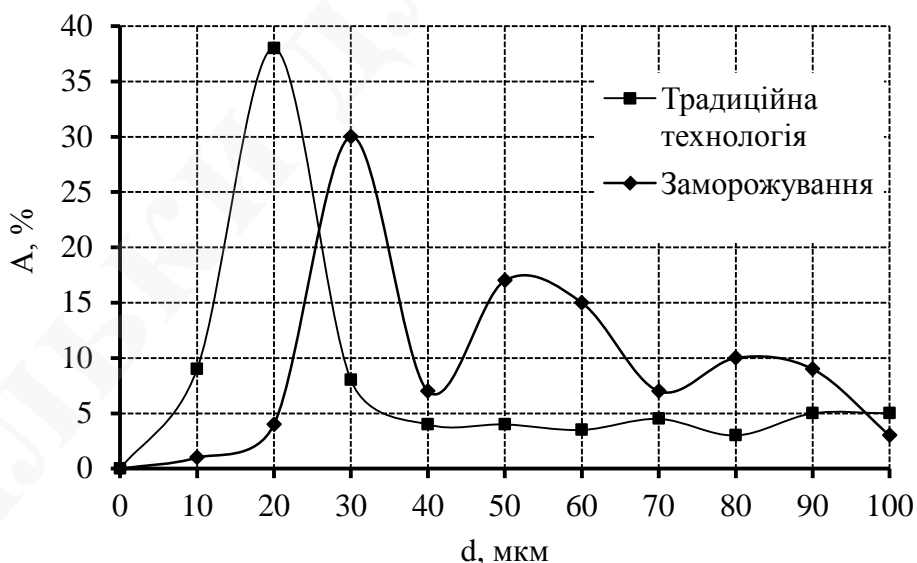


Рис. 1. Гранулометричний склад магнетиту, отриманого традиційним методом хімічної конденсації та з наступним заморожуванням

Для вивчення процесів трансформації CO в CO₂ з використанням каталізаторів на основі магнетиту використовували лабораторну установку, зображену на рис. 2. Установка складається з термокамери 4, виготовленої із труби з нержавіючої сталі 6 та керамічної труби 7, всередині котрих розміщено нагрівачий елемент 3. Система підтримання заданої температури в процесі експерименту включає термопари 5 та регулятор температури 8. Регулюючи тривалість роботи нагрівачого елемента 3, система підтримує задану

температуру. Зразок досліджуваного каталізатора засипали в циліндричний контейнер 2 і закріплювали в металевій трубці 6 таким чином, щоб унеможливити проходження модельної газової суміші повз каталізатор. Об'ємну швидкість модельного газового потоку змінювали в інтервалі 1–5 дм³/хв та вимірювали за допомогою газових витратомірів 9. В процесі експерименту за допомогою газоаналізатора 1 визначали вміст компонентів газової суміші на вході та виході з термокамери. В окремих випадках в якості інертного газу додатково використовували молекулярний азот. Концентрацію складових газової суміші до та після реакції аналізували з точністю ± 20 ppm або ± 5 % від значень вимірюваних величин. Для стабілізації умов експерименту перед його проведенням частки каталізатора прокалювали на протязі 2 годин при температурі 450 °С, визначаючи втрату маси каталізатора. Дослідження проводили в діапазоні температур 200–400 °С. Мольна частка монооксиду вуглецю в модельній газовій суміші на вході в реактор підтримувалася на рівні 1,1.

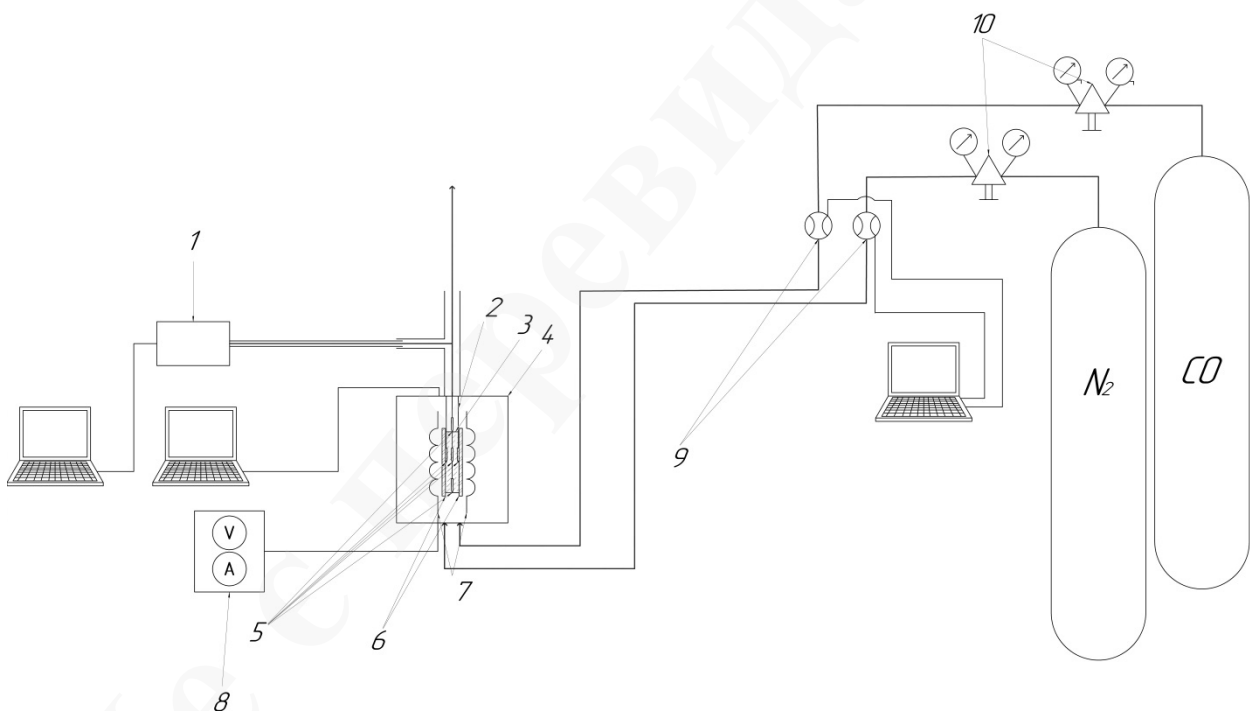


Рис. 2. Схема лабораторної установки для вивчення процесів каталітичного окислення монооксиду вуглецю: 1 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air (Німеччина); 2 – контейнер для каталізатора із сітки з нержавіючої сталі; 3 – нагрівачий елемент; 4 – термокамера; 5 – термомпари; 6 – трубка із нержавіючої сталі; 7 – керамічна трубка; 8 – регулятор температури; 9 – газові витратоміри; 10 – редуктори

Конверсію монооксиду вуглецю розраховували відповідно до формули:

$$X_{CO} = \frac{C_{CO}^{поч} - C_{CO}^{кін}}{C_{CO}^{поч}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де $C_{CO}^{поч}$ – мольна частка CO на вході в реактор; $C_{CO}^{кін}$ – мольна частка CO на виході з реактору.

3. Результати досліджень та обговорення

В ході проведення експерименту за даних умов було встановлено, що каталізатор на основі магнетиту забезпечує досить добрі результати (рис. 3). В порівнянні із залізно-мідним феритом, підвищення ефективності конверсії складає 5–12 %. Відмічено суттєву залежність ефективності конверсії від швидкості протікання газової суміші через шар каталізатора. Причому, із збільшенням температури ця залежність стає більш відчутною і при 400 °C складає біля 10 %. Максимальний ступінь конверсії монооксиду вуглецю досягається при 400 °C і становить 49 %.

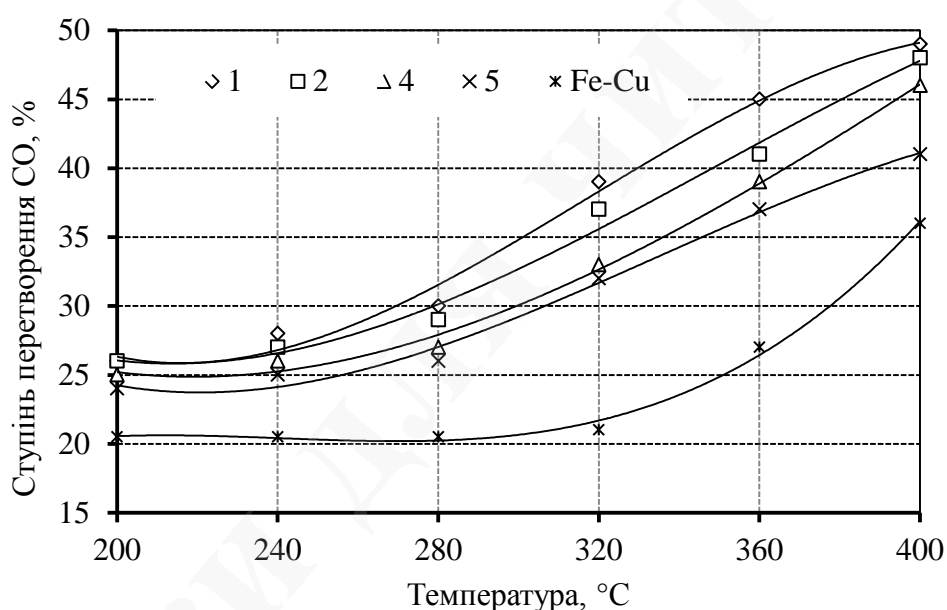


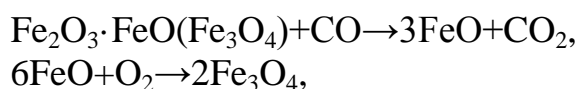
Рис. 3. Температурні залежності ступеню перетворення монооксиду вуглецю при використанні каталізаторів на основі магнетиту при різних об'ємних швидкостях суміші (дм³/хв)

Використання в якості каталізатора таких високодисперсних матеріалів викликати деякі труднощі з технологічної точки зору. Перш за все, це значні енергетичні затрати для створення необхідного надлишкового тиску газової суміші. Тому було досліджено можливість збільшення розмірів часток магнетиту різними способами. Один із таких способів описаний раніше під назвою нарощування розмірів часток магнетиту [10]. Суть його полягає в тому, що отриманий по описаній вище технології магнетит повторно оброблявся в розчині такого ж складу та осаджувався лугом. При цьому спостерігалось нарощування існуючих часток та збільшення їх розміру. В результаті проведених досліджень було встановлено, що найбільш інтенсивно нарощування розмірів часток спостерігається протягом трьох циклів обробки часток магнетиту. Подальша обробка не супроводжувалася значним ефектом. При цьому загальний ефект був досить незначним. Наприклад, вміст часток розміром 20 мкм зменшився на 7 %, а вміст часток розміром 40 мкм збільшився

на 5 %. Ефект нарощування для часток з більшим розміром був ще мізернішим. Досліджені властивості отриманих за таких умов порошків показали, що збільшення швидкості руху газової суміші при однакових параметрах експерименту складає менше 1 %. За таких умов, зважаючи на складність процесу нарощування, додаткову витрату реагентів та значні екологічні проблеми із додатковими стічними водами, використання способу нарощування в процесах отримання каталізатора для конверсії монооксиду вуглецю виявляється недоцільним.

Ще одним способом, що досліджувався з метою підвищення розміру часток магнетиту, отриманих методом хімічної конденсації, є метод заморожування. Суть способу полягала в заморожуванні та розморожуванні за визначених умов отриманої традиційним методом хімічної конденсації суспензії магнетиту. Було встановлено, що умови синтезу, заморожування та розморожування суспензії суттєво впливають на гранулометричний склад отриманої суміші [12]. Також було визначено, що оптимальними з точки зору збільшення розміру часток магнетиту є температура синтезу в діапазоні 30–35 °С, заморожування отриманої суспензії при –6 °С та розморожування на повітрі при 40 °С. Проведені експерименти показали, що за даних умов можна отримати суміш часток магнетиту, в котрій вміст часток з розміром 20 мкм зменшується на 34 %, вміст часток розміром 30 мкм збільшується на 22 % (рис. 1). Відмічено також збільшення на 2–10 % вмісту часток з розміром більше 30 мкм. Ефект від використання такої суміші в якості каталізатора: дозволяє на 5–7 % збільшити швидкість руху газової суміші при однакових інших параметрах експерименту, що більш суттєво, ніж в попередньому випадку. Разом з тим, і в цьому випадку зміни досить мізерні та не можуть кардинально вплинути на технологічний процес. Очевидно, що для реальних установок більш прийнятним буде нанесення магнетиту на гранули носія з відповідними фізичними властивостями.

Традиційна технологія отримання часток магнетиту передбачає використання суміші реагентів із співвідношенням концентрацій іонів $K=[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]=0,5$. За таких умов, частки магнетиту мають найбільш досконалу структуру та можуть тривалий час зберігатися без втрати своїх властивостей. В той же час, магнітні властивості осажденої із такої суміші суспензії зберігаються в діапазоні зміни параметру $K=0,1-3,0$. Очевидно, що наявність на поверхні часток магнетиту різної кількості іонів заліза, здатних окислюватися та відновлюватися, суттєво впливатиме на каталітичні властивості суміші. Якщо виходити із можливої реакції окислення монооксиду вуглецю з використанням часток магнетиту:



то можливо передбачити, що збільшення кількості оксиду заліза (III) в поверхневому шарі часток сприятиме збільшенню інтенсивності процесу конверсії CO. Проведені дослідження за описаних вище умов при використанні

часток магнетиту, отриманих за різного співвідношення параметру K показали, що таке припущення має під собою експериментальне підтвердження (рис. 4).

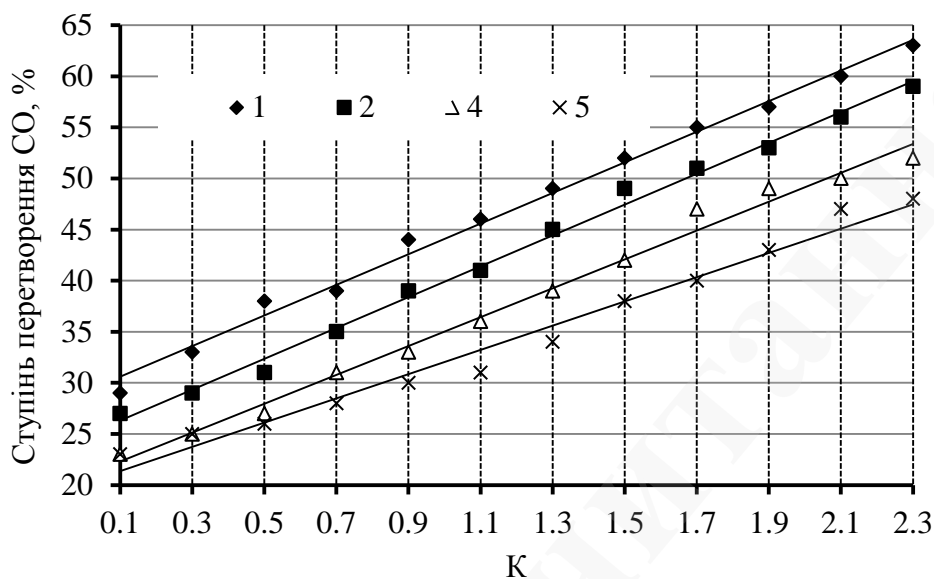


Рис. 4. Температурні залежності ступеню перетворення монооксиду вуглецю при використанні каталізаторів на основі магнетиту при різних значеннях параметру K та об'ємних швидкостях суміші (дм³/хв)

Експерименти, проведені при температурі 320 °С, показали, що регулюючи параметр K можливо суттєво підвищити ступінь конверсії CO. При цьому лише варто зважати на той факт, що із збільшенням K практично пропорційно зменшуються і магнітні властивості часток магнетиту та збільшується їх дисперсність. Тому при практичному використанні необхідно підбирати K в залежності від необхідного значення магнітної проникності часток та бажаної швидкості газового потоку.

4. Висновки

Проведені дослідження підтверджують можливість використання магнетиту в процесах знешкодження монооксиду вуглецю в газових викидах промислових підприємств. Підбираючи умови синтезу часток магнетиту, можливо отримувати суміш із заданими каталітичними, магнітними та фізичними властивостями. Можливість отримання описаних сумішей часток магнетиту із відходів виробництва та в якості супутнього продукту при очищенні окремих видів стічних вод робить цю технологію досить привабливою як з екологічної, так і з економічної точок зору. А також слугує суттєвим фактором для впровадження технології на промислових об'єктах.

Література

1. Kursov, S. V. (2015). Monooksid ugljeroda: fiziologicheskoe znachenie i toksikologiya. *Meditina neotlozhnykh sostoianii*, 6 (69), 9–16.
2. Patel, D. M., Kodgire, P., Dwivedi, A. H. (2019). Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy

production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118838. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118838>

3. *Statistical Yearbook «Environment Of Ukraine 2018»* (2019). Kyiv: State Statistics Service of Ukraine, 214. Available at: http://ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2019/zb/11/Zb_dovk_2018.pdf

4. *Ekolohichniy pasport Zaporizkoi oblasti za 2018* (2019). Ofitsiyniy portal Ministerstva enerhetyky ta zakhystu dovkillia Ukrainy, 173. Available at: <https://menr.gov.ua/news/33529.html>

5. Pavlovich, L. B., Titova, O. O. (2015). *Ekologicheskie problemy metallurgicheskogo proizvodstva*. Novokuznetsk: Izd. tsentr SibGIU, 2111.

6. Kašpar, J., Fornasiero, P., Hickey, N. (2003). Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catalysis Today*, 77 (4), 419–449. doi: [http://doi.org/10.1016/s0920-5861\(02\)00384-x](http://doi.org/10.1016/s0920-5861(02)00384-x)

7. Sanin, V. N., Andreev, D. E., Pugacheva, E. V., Zhuk, S. Ia., Borsch, V. N., Iukhvid, V. I. (2009). Poluchenie intermetallicheskih katalizatorov glubokogo okisleniia CO i uglevodorodov. *Neorganicheskie materialy*, 45 (7), 839–846.

8. Borsch, V. N., Pugacheva, E. V., Zhuk, S. IA., Andreev, D. E., Sanin, V. N., Iukhvid, V. I. (2008). Mnogokomponentnye metallicheskie katalizatory glubokogo okisleniia SO i uglevodorodov. *Doklady Akademii Nauk*, 419 (6), 775–777.

9. Radovenchyk, V. M., Ivanenko, O. I., Radovenchyk, Ya. V., Krysenko, T. V. (2020). *Zastosuvannia ferytnykh materialiv v protsesakh ochyshchennia vody*. Bila Tserkva: Vydavnytstvo O. V. Pshonkivskyi, 215.

10. Lou, J.-C., Chang, C.-K. (2006). Catalytic Oxidation of CO Over a Catalyst Produced in the Ferrite Process. *Environmental Engineering Science*, 23 (6), 1024–1032. doi: <http://doi.org/10.1089/ees.2006.23.1024>

11. Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., Kharissova, O. V. (2019). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (7), 1234–1246. doi: <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>

12. Radovenchyk, Ya. V., Romanenko, M. I., Radovenchyk, V. M. (2017). Zalizomistki sorbenty dlia ochyshchennia vody vid naftoproduktiv. *Ekolohyia y promishlennost*, 1, 74–80.